

© EPODOC / EPO

PN - JP9262588 A 19971007
 PD - 1997-10-07
 PR - JP19960075609 19960329
 OPD - 1996-03-29
 TI - FLUORINE RECOVERING METHOD AND TREATMENT OF WASTE WATER
 IN - SAGARA MINORU; UENO CHIKARA
 PA - TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO
 IC - C02F1/469 ; B01D61/44 ; C25B9/00

© WPI / DERWENT

TI - Recovering of fluorine and drainage treating. - where fluorine is recovered from soln. containing fluorine and ammonia by reaction with Calcium Carbonate
 PR - JP19960075609 19960329
 PN - JP9262588 A 19971007 DW199750 C02F1/469 006pp
 PA - (TOKE) TOSHIBA KK
 IC - B01D61/44 ; C02F1/469 ; C25B9/00
 AB - J09262588 Fluorine is recovered from soln. containing fluorine and ammonia by reaction with CaCO_3 by ammonia concn. decreasing step and reaction step of ammonia and CaCO_3 .
 - USE - The process is used for recovering fluorine from waste drainage of semiconductor industry.
 - ADVANTAGE - Fluorine is recovered by removing ammonia from BHF (buffered hydrofluoric acid) soln., and removed ammonia is converted to valuable substance.
 - (Dwg.0/2)
 OPD - 1996-03-29
 AN - 1997-544612 [50]

© PAJ / JPO

PN - JP9262588 A 19971007
 PD - 1997-10-07
 AP - JP19960075609 19960329
 IN - UENO CHIKARA; SAGARA MINORU
 PA - TOSHIBA CORP
 TI - FLUORINE RECOVERING METHOD AND TREATMENT OF WASTE WATER
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To treat even with low conc. fluorine waste water with calcium carbonate particles by providing a process lowering the concn. of ammonia in an aq. soln. and a process reacting ammonia with calcium carbonate in the recovery of fluorine from an aq. soln containing fluorine and ammonia.
 - SOLUTION: After NH_4^+ and F^- are separated from waste water containing buffered hydrofluoric acid (BHF) in high concn. in an electrodialytic tank2, F^- is again returned to high concn. HF along with H^+ supplied from mineral acid while NH_4^+ is recovered in a form of NH_4A , that is, an ammonium salt with a mineral acid component. Desalted water generated when high concn. BHF-containing waste water is treated in the electrodialytic tank2 is sent to a low concn. waste water tank6 to be treated and the concn. of a component in desalted water generated when low concn. waste water is treated in an electrodialytic tank8 is lowered by adjusting dialytic voltage. By this method, desalted water is sent to a secondary treatment process5 using an adsorbing resin after the treatment with calcium carbonate particles as it is to be treated.
 I - C02F1/469 ; B01D61/44 ; C25B9/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-262588

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/469			C 0 2 F 1/46	1 0 3
B 0 1 D 61/44	5 0 0		B 0 1 D 61/44	5 0 0
C 2 5 B 9/00	3 2 2		C 2 5 B 9/00	3 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-75609

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 上野 主税

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 相良 実

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

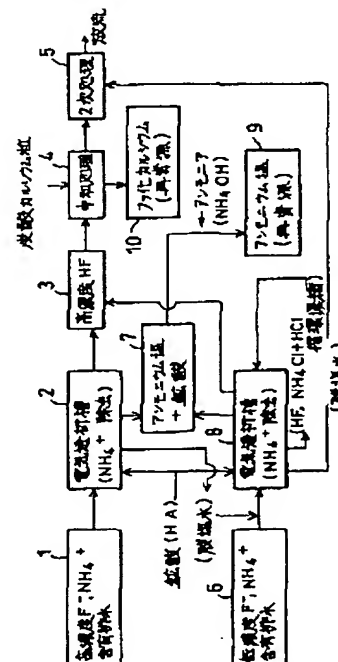
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 フッ素の回収方法及び排水処理方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、BHF溶液等の処理する際に妨害となるアンモニア成分を除去し、同時に除去したアンモニア成分を有価物に変換させることによって回収再利用を可能とし、また低濃度フッ素含有排水に対してもする炭酸カルシウム粒による処理を可能とする処理方法を提供することにある。

【解決手段】陰・陽イオン交換膜を交互に組み合わせた電気透析槽にフッ素、アンモニア含有排水および塩酸などの鉱酸を供給し透析を行うことによって、複分解反応による排水中アンモニアの除去およびアンモニウム塩の形で回収を行う。



【0018】また、高濃度のBHF含有排水1を電気透析槽2で処理する際には、希薄な脱塩水が生じるが、この生じた脱塩水は低濃度排水槽6に送液して処理でき、低濃度排水を電気透析槽8で処理した時に生じる脱塩水は透析電圧の調整によって0.1g/L程度まで成分濃度を下げられるので、そのまま炭酸カルシウム粒処理の後の吸着樹脂等による2次処理工程に送液して処理することができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明する。以下の実施例で使用する電気透析装置の仕様は以下の通りである。

陰極：白金めっきチタニウム電極

陽極：酸化ルテニウム電極

陰イオン交換膜：TOSFLEX DF-34(東ソー製、フッ素樹脂系)

陽イオン交換膜：Nafion-117(Dupont製、フッ素樹脂系)

膜対数：10組

単位有効膜面積：20×20(cm²)=400(cm²)

【0020】(実施例1)この実施例は、高濃度フッ

素、アンモニア含有排水透析試験の例であり、上述した装置を用いて、一般的な使用濃度に近い高濃度BHF溶液および塩酸を隔室に供給させて接触フロー式の電気透析を行った際の、脱塩室(これが図1のどこに相当するのか教えて下さい)および回収室(これが図1のどこに相当するのか教えて下さい)の成分濃度変化を測定する。測定にはイオンクロマトまたはイオン電極を用いた。また、回収室には初期透析の電気抵抗を下げるために回収成分と同じ組成の希薄溶液を予め入れておく。なお、透析電圧条件、液流速および供給液量は次の通りとした。

【0021】透析電圧：30V

液接触速度：200mL/min

供給室液量：BHF排水、塩酸ともに5リットル

回収室液量：アンモニウム塩、フッ酸ともに5リットル(結果)脱塩室側および濃縮室側の成分濃度変化を以下の表1、表2に示す。

【0022】

【表1】

	初濃度	透析後濃度
BHF供給室液	BHF：210g/L	NH ₄ F：4g/L
(脱塩)	HF：40g/L	HF：2g/L
HCl供給室液	HCl：210g/L	HCl：5g/L
(脱塩)		
アンモニウム塩および	NH ₄ Cl：5g/L	NH ₄ Cl：303g/L
塩酸回収室液	HCl：5g/L	HCl：7g/L
HF回収室液	HF：5g/L	HF：154g/L

上記の結果により、BHF溶液中のアンモニアは低濃度まで除去され、代わりに塩化アンモニウムに変換されており、またフッ酸も高濃度に分離回収されているのがわかる。脱塩後の溶液はF⁻、NH₄⁺ともに2~4g/Lと低く、低濃度F⁻、NH₄⁺含有排水槽に供給することによって、引き続き処理が可能な成分濃度に達していることがわかる。

【0023】(実施例2)この実施例は、低濃度フッ素、アンモニア含有排水透析試験についてのものである。同じくこの装置を用いて、低濃度フッ素、アンモニア含有排水および塩酸を隔室に供給させて循環接触式の電気透析を行った際の、脱塩室および回収室の成分濃度変化を測定する。測定にはイオンクロマトまたはイオン

電極を用いた。また、回収室には初期透析の電気抵抗を下げるために回収成分と同じ組成の希薄溶液を予め入れておく。なお、透析電圧条件、液流速、供給液量および循環液量は次の通りとした。

【0024】透析電圧：80V

液循環速度：200mL/min

供給室液量：排水250L、塩酸5L

回収室液量：アンモニウム塩、フッ酸ともに5L

(結果)脱塩室側および濃縮室側の成分濃度変化を示す。

【0025】

【表2】

	初濃度	透析後濃度
排水供給室液	NH_4F : 4 g/L	NH_4F : 0.1 g/L
(脱塩)	BF : 0.8 g/L	HF : 0.05 g/L
塩酸供給室循環液	HCl : 200 g/L	HCl : 2 g/L
(脱塩)		
7) 脱塩および		
塩酸回収室循環液	NH_4Cl : 2 g/L	NH_4Cl : 284 g/L
	HCl : 2 g/L	HCl : 7 g/L
HF 回収室循環液	HF : 2 g/L	HF : 145 g/L

上記の結果により、低濃度排水中フッ素は高濃度濃縮回収されており、後段の炭酸カルシウム粒による処理が充分可能な濃度範囲にあることがわかる。脱塩後の溶液は F^- 、 NH_4^+ ともに0.05~0.1 g/Lと十分に低く、樹脂吸着等の2次処理工程に流せる濃度範囲にあることがわかる。

【0026】以上の結果より、炭酸カルシウム粒処理の前段に、電気透析による塩の複分解および濃縮、脱塩工程を設けることにより高濃度あるいは低濃度のフッ素、アンモニア含有排水どちらに対しても処理が可能となることが判明した。

【0027】

【発明の効果】本発明は BHF 溶液等のフッ素およびアンモニアを含有した排水処理に際し、炭酸カルシウム粒による処理工程の前段に、陰・陽イオン交換膜を複数枚組み合わせた透析槽を設けて、排水および鉍酸を隔壁ご

とに供給して電気透析を行うことによって複分解反応による排水中からアンモニアの分離を行い、同時にアンモニアを工業的に有用な鉍酸成分とのアンモニウム塩に変換して回収することを可能とする、回収 HF を循環濃縮することによって低濃度フッ素排水に対しても炭酸カルシウム粒による処理を可能とする、等の効果を得るものである。

【図面の簡単な説明】

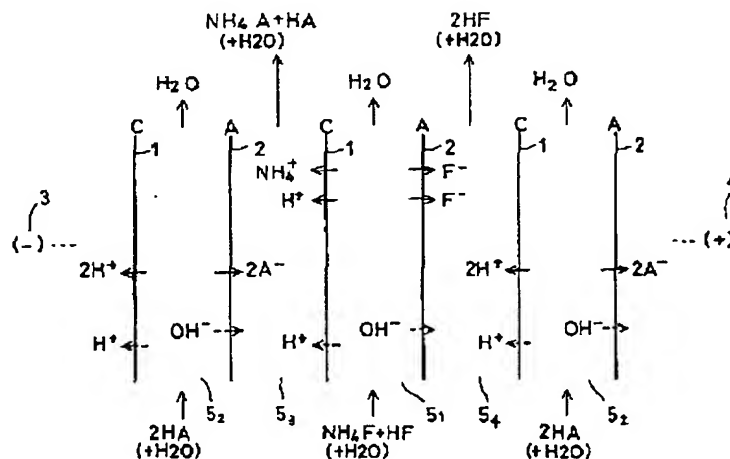
【図1】 本発明の原理を説明する図

【図2】 本発明のフローチャート

【符号の説明】

- 1 陽イオン(cation)交換膜
- 2 陰イオン(Anion)交換膜
- 3 陰極
- 4 陽極

【図1】



【図2】

